

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-215446

(43)Date of publication of application : 14.12.1983

(51)Int.Cl. C08L 53/02
// (C08L 53/02
C08L 23/12)

(21)Application number : 57-099805

(71)Applicant : DAINIPPON PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1982

(72)Inventor : ASHIKI TOSHIHIRO

(54) IMPROVED MOLDING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. having good moldability, transparency, strength flexibility, resistance to heat, weather and cold, etc., by using, as a base resin, a blend obtd. by blending a specified polypropylene polymer with a specified block copolymer which is used as a base.

CONSTITUTION: A block copolymer wherein both terminal blocks are composed of an arom. vinyl compd. polymer and the intermediate block is composed of a conjugated diene polymer, is prepd. As said terminal block, those having a number-average MW of 5,000W125,000 are suitable. For example, polystyrene is preferred, and accounts for 10W40wt% of the block copolymer, and not more than 10% of the block is hydrogenated. As the intermediate block, polybutadiene having a number-average MW of 10,000W300,000 is preferred and not less than 10% thereof is hydrogenated. The titled compsn. consists of 60W98wt% said block copolymer and 40W2wt% isotactic polypropylene or copolymr mainly composed of the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—215446

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 53/02
// (C 08 L 53/02
23/12)

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

6609—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 改良された成形用樹脂組成物

鎌ヶ谷市中沢1429番地の66

⑮ 特 願 昭57—99805

⑯ 出 願 人 大日本プラスチック株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)6月9日

大阪市東区淡路町2丁目44番地

⑱ 発 明 者 阿式敏博

⑲ 代 理 人 弁理士 野河信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

改良された成形用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ビニル化合物の重合体からなる両端ブロックと共役ジエン系重合体からなる中間ブロックとからなるブロック共重合体における両端ブロックが共重合体中 10 ~ 40 重量%でその 10 %以下が水添されてなりかつ中間ブロックが 90 %以上水添されてなるブロック共重合体 60 ~ 98 重量%と、これに配合される融点 150 °C 以上のアイソタクトポリプロピレン又はそれを主とする共重合体 40 ~ 2 重量%とからなる改良された成形用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは柔軟で強度、耐熱性及び透明性に優れかつ無毒

の改良された成形用樹脂組成物に関する。

従来、透明で柔軟な成形品を得る成形用樹脂組成物としては種々のものが提案され実用化されている。しかしこれらはいずれも以下に示すような問題点を有していた。

すなわち、その一つであるエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、1,2-ポリブタジエン、エチレン-アクリル酸又はメタクリル酸共重合体の金属塩等から成形された成形品は、柔軟性及び透明性は良好であるが、引張強度が 200 kg/cm²以下の程度でかつ耐熱性が不十分で 100 °C 以下で軟化してその形状を維持できないという問題点があった。また、熱可塑性ポリウレタンは柔軟性、引張強度、耐熱性に優れ透明性も良好であるが、モノマーが残留すると衛生上問題を生じかつ高価であるという欠点を有しており、シリコン系のエラストマーも柔軟性、引張強度、耐熱性に優れ、透明性も良好であるが著しく高価である。

さらにメチレン ブタジエンブロックコポリマ

一、ステレンーブタジエンーステレンブロックコポリマー、ステレンーイソブレンーステレンブロックコポリマー等を基材樹脂とする成形品は、柔軟性、透明性に優れ、200 kg/cm²以上の引張強度を有することが知られているが、耐熱性が不充分で100℃以下でも軟化して形状を維持できなくなるという問題点を有していた。

これに対し、軟質ポリ塩化ビニルを用いた成形品は柔軟性、透明性に優れ、引張強度も200 kg/cm²以上であり、かつ120℃程度の高温下でも形状を維持しその際にも充分な強度を有しているため高温殺菌を可能とし、食品包装、医療器具等に広く使用されている。しかし、軟質ポリ塩化ビニルは通常大量の可塑剤を含有するため、徐々に可塑剤が逸散して硬化し、ことに包装袋、チューブ等においては内容物や接触物に可塑剤が移行して衛生上問題を生じる恐れがある。また、成形物に残留する塩化ビニルモノマー量を極度に減少させないと衛生上問題が生じる恐れもあつた。

従つて、柔軟性、強度、耐熱性及び透明性を満

足し、かつ軟質ポリ塩化ビニルのごとき毒性の高い可塑剤やモノマーを含有しない樹脂成形品が従来から切望されていた。

本発明は、従来樹脂組成物では困難であつた上記課題を解決すべくなされたものである。本発明者らは特定のブロック共重合体をベースとし、これに特定のポリプロピレン系重合体を改質剂的に比較的少量配合させた樹脂組成物を基材樹脂として用いることにより、従来の問題点が解消された成形品が得られる事実を見出し、さらに検討を加えた結果本発明に到達した。

かくして本発明によれば、芳香族ビニル化合物の重合体からなる両端ブロックと共役ジエン系重合体からなる中間ブロックとからなるブロック共重合体における両端ブロックが共重合体中10～40重量%でその10%以下が水添されてなりかつ中間ブロックが90%以上水添されてなるブロック共重合体60～98重量%と、これに配合される融点150℃以上のアイソタクチックポリプロピレン又はそれを主とする共重合体40～20重量%とから

- 3 -

なる改良された成形用樹脂組成物が提供される。

本発明に用いる特定のブロック共重合体を樹脂組成物の一成分として含ませる提案は、特開昭53-138451号公報、特開昭53-138453号公報、特開昭53-138454号公報、特開昭53-138456号公報、特開昭53-138458号公報、特開昭53-138460号公報及び特開昭53-138461号公報等にすでに提案されているが、いずれも少なくとも3成分からなる樹脂組成物であつてかつブロック共重合体は他の樹脂の改質剂的に比較的少量用いられているにすぎず、本発明のごときブロック共重合体の特性を少量のアイソタクチックポリプロピレンの配合によつて改良するという技術思想とは全く異なるものである。さらに、特開昭53-124559号公報には、本発明に用いるブロック共重合体及びポリプロピレンを含有する3成分系の樹脂組成物が提案されているが、他に各種のエンジニアリング樹脂を必須成分とし、さらに上記と同様に本発明の技術思想とは全く異なる混合樹脂に属するものである。

- 4 -

本発明の樹脂組成物を用いた成形品は、透明性、強度、耐熱性、耐候性、耐寒性、柔軟性等が良好で組成物自体の成形性もよく、ことに高度の柔軟性、透明性及び150℃程度の耐熱性を有しており、他に類を見ないものである。また、軟質ポリ塩化ビニルのごとき可塑剤を含有することなくかつ毒性の強いモノマーを含有することもないため衛生上も障害を起すことはない。

本発明に用いるブロック共重合体のベースは、共役ジエン系重合体からなる中間ブロック(90～60重量%)とその両端の芳香族ビニル化合物の重合体からなる両端ブロック(10～40重量%)とからなるブロック共重合体である。上記両端ブロックを構成する芳香族ビニル化合物の重合体としては、ポリステレン、ポリ- α -メチルステレン、ポリクロルスチレン等のステレン系重合体が挙げられその分子量としては数平均分子量(例えば、浸透圧法等による)として5000～125000のものが適しており、ことにポリステレンが好ましい。一方、中間ブロックを構成する共役ジエン系重合

体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン等が挙げられその分子量としては数平均分子量として10000～300000のものが適しており、ポリブタジエンがことに好ましい。

上記ブロック共重合体中の両端ブロックはこの発明の組成物を用いて得られる成形品、すなわち熱可塑性エラストマーの高硬度成分として働き、中間ブロックは柔軟成分として働く。両端ブロックが共重合体中10重量%未満であると硬度や強度が不十分となり、40重量%を越えると成形品の柔軟性が不十分となる。両端ブロックは15～25重量%がことに好ましい。

上記ブロック共重合体を水素添加処理することにより、本発明に使用するブロック共重合体を得られる。その際、両端ブロックの水素割合は10%以下、中間ブロックの水素割合は90%以上であることを要する。ことに中間ブロックの水素割合は重要であつて95%以上が好ましい。これはすなわち、例えば中間ブロックがポリブタジエンである場合には、水素物はエチレン-ブチレン共重合体

構造となり、中間ブロックがポリイソブレンの際にはエチレン-プロピレン共重合体構造となり、全体としての耐熱性、耐候性が向上し、ことにこの発明の組成物の優れた耐熱性に結びつくからである。

なお、かような本発明に用いるブロック共重合体は、クレイトンG-1650やクレイトンG-1675(シエル化学製)の名称で容易に入手可能である。

一方、本発明に用いるポリプロピレンは、融点150℃以上のアイソタクチックポリプロピレン又はそれを主体とする共重合体であり、一般に成形材料として使用されているものがそのまゝ使用可能である。また共重合体としては、ポリプロピレンとエチレン、1-ブテン等の α -オレフィンとのブロックポリマーやランダムポリマーが使用できるが、柔軟性を維持するためには柔軟なものが好ましく、特にランダム共重合体が適している。なお、かようなアイソタクチックポリプロピレン又はそれを主体とする共重合体の融点は、得られ

- 7 -

た成形体の耐熱性を維持するために150℃以上であることが必要である。

前記ブロック共重合体に上記アイソタクチックポリプロピレンを配合することにより、本発明の成形用樹脂組成物を得られる。この際、ブロック共重合体の割合は組成物中、60～98重量%とすることが必要であり、70～92重量%が好ましい。60重量%未満では、この組成物を用いて得られた成形品の柔軟性が不十分であり、98重量%を越えると耐熱性が不十分である。逆にアイソタクチックポリプロピレンの割合は2～40重量%とすることが必要であり8～30重量%が好ましい。2重量%未満では成形品の耐熱性が不十分であり、しばしばブロッキング現象を起す恐れがあり、40重量%を越えると成形品の柔軟性が不十分でかつ透明性も著しく低下する。

なお、本発明の組成物は上述の必須成分のほか用途に応じて各種の可塑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶剤、着色剤等の少量を

- 8 -

含有することも可能である。

本発明の組成物は通常の方法で成形することができる。すなわち組成物の配合に応じて各種原料をミキサー、ブレンダー等で混和後、熱ロールで更に混練しプレスによりシートを作成することもできるし、押出機によりペレットを作成しこれからシート、ブロック、異形品、チューブ、ネット等を押出成形することもできる。又ペレットを用いて射出成形やブロー成形により各種部品、瓶等を作成することもできる。なお各種成形品は切断、塗装、接合等の二次加工を行なうこともできる。

本発明の組成物は、前述のごとく従来になく種々の特徴を兼ね備えているため、一般産業資材、家庭用品等の分野に使用可能であるが、ことに食品包装材、医療器具の分野に好適に使用できる。

以下、本発明を実施例によつて説明するが、これにより本発明は限定されるものではない。

実施例-1

水素ブロック共重合体としてシエル化学製のクレイトンG-1650を使用した。これは両端ブロッ

クがポリステレンで中央水添ブロックがエチレンブチレンの共重合体であり、前者対後者の比率が28/72のものである。又アイソタクチックポリプロピレンとしては融点172℃のホモポリマーを使用した。フレックス状の水添ブロック共重合体とベレット状のポリプロピレンホモポリマーを下表の割合で混合し二本ロールで混練して紫出しのシートを作り、これを圧縮成形して厚み約0.4 mmのシートを作製した。そのシートの物性測定結果を下表に示す。なお表中の高温性は125℃のオープン中にシートを15分放置した時の形態保持性及びこの温度で1.4 Kg/cm²の荷重をかけた時のシートの変形状態を測定したものである。

- 11 -

*なお、上記引張強度はJIS K 6732 (引張速度200mm/分)に、全光線透過率及びヘイズはASTM D-1003に、ショアー硬度はASTM D-1706タイプDにそれぞれ準じて測定した。また参考例として酢酸ビニル含量18%のエチレン-酢酸ビニル共重合体シートにつき同様にして測定した結果も併せて示した。

上表における№3～8は本発明の範囲内であるが、これらの組成物を用いたシートはいずれも強度、柔軟性、透明性の点で良好であり、加えて高温性が№1、№2及び参考例に比して著しく優れていることが明らかである。また、当然のことではあるが№9 (ポリプロピレン単独)に比し透明性及び柔軟性の点で著しく優れたものであつた。

実施例-2

水添ブロック共重合体としてシエル化学のクレイトンG-1650 (組成は実施例-1に示した)及びクレイトンG-1657 (クレイトンG-1650と同じく両端ブロックがポリステレンで中央水添ブロックがエチレン・ブチレンの共重合体であり

No	クレイトン G-1650 / ポリプロ ピレン	引張強度 (kg/cm ²)	全光線 透過率 (%)	ヘイズ (%)	ショアー 硬度	高温性	
						保形性	変形率 (%)
1	100/0	350	92	3	D-30	不変	切 断
2	99/1	310	87	3	D-52	"	"
3	98/2	300	87	4	D-53	"	60
4	95/5	290	87	5	D-56	"	50
5	90/10	320	86	5	D-40	"	38
6	80/20	300	85	6	D-42	"	22
7	70/30	310	82	8	D-46	"	16
8	60/40	320	80	10	D-50	"	9
9	0/100	350	92	—	R-98	"	5
参考 例	エチレン・酢酸ビニル コポリマー	180	85	5	D-36	軟化変形	切 断

- 12 -

前者対後者の比が14/86のもの)、アイソタクチックポリプロピレンとして、融点172℃のホモポリマーを用いその比率を80/35/15として実施例-1と同様にしてシートを作製し、その物性を測定した。結果は下記の通りであつた。

・引張強度	290 Kg/cm ²
・全光線透過率	86 %
・ヘイズ	5 %
・ショアー硬度	D-35
・高温性	
保形性	不変
変形率	42 %

実施例-3

水添ブロック共重合体として実施例-2で用いたクレイトンG-1657、ポリプロピレンとして、融点165℃のポリプロピレンランダムコポリマーを使用し、下表の割合で実施例-1と同様にしてシートを作製し、その物性を測定した。結果を下表に示す。

No	クレイトン0-1657: ポリプロピレン ランダムコポリマー	引張強度 (Kg/cm ²)	全光線 透過率(%)	ヘイズ (%)	ショアー 硬 度	高 温 性	
						保 形 性	変形率(%)
1	90/10	270	86	5	D-35	不 変	43
2	80/20	300	84	5	D-38	"	36
3	70/30	300	82	6	D-42	"	30
4	60/40	330	81	7	D-45	"	24
5	50/50	340	74	12	D-52	"	16

- 15 -

表のNo 1～4は本発明の範囲内にあり、いずれも強度、柔軟性、透明性、高温性の点ですぐれている。No 5は本発明の範囲外にあり、強度、高温性の点ではすぐれているが透明性、柔軟性の点で不満足である。

実施例-4

水添ブロック共重合体としてクレイトン0-1650及び1657、ポリプロピレンとして融点165℃のランダムコポリマーを用い、各々の比率50/25/25の割合で混合し押出機で押出してペレットを製造した。このペレットを用いコートハンガータイプのダイで押出により厚み約0.4 mmのシートを作製してその性質を測定した。結果を下表に示す。なお弾性率はバイブロン粘弾性測定機により周波数110サイクルで測定した値である。

- 16 -

No	A	B
組 成	クレイトン0-1650/ 1657/ ポリプロピレン/ランダムコポリマー (50/25/25)	軟質ポリ塩化ビニル (DOP 52部)
比 重	0.91	1.30
引張強度 (Kg/cm ²)	310	280
弾 性 率		
-30℃	1.4×10^3	1.1×10^4
{ 20℃	7.5×10^2	6.6×10^2
(Kg/cm ²) 80℃	2.1×10^2	4.4×10^1
全光線透過率(%)	86	92
ヘ イ ズ (%)	5	3
ショアー硬度	D-32	D-28
保 形 性	優 秀	優 秀
高温性 変形率(%)	20	70
加熱減率(80℃×6h %)	0	1.0
水分透過率(室温12h %)	0.7	1.9

表より判るようにAはBに比し透明性、柔軟性の点でやや劣るが実用上十分な値を示す。又高温性、加熱減率、水分透過率の点では明らかにAはBよりすぐれている。更に弾性率の温度変化がAはBに比しはるかにゆるやかであり、使用温度範囲が広いことが判る。又Aは組成として一切の塩化ビニル分及び可塑剤を含まないので、衛生上非常にすぐれている。

なお、参考例として可塑剤としてジ-エチルヘキシルフタレートを含む軟質ポリ塩化ビニルシートを作製しその物性を測定した。結果を併せてBに示した。

代理人 弁理士 野 河 信 太

